包装材料中聚苯乙烯与碳酸钙含量 的热重分析研究

王 昉,姚 杰

(南京师范大学分析测试中心, 江苏 南京 210097)

摘 要:主要运用热重分析技术测定包装材料中聚苯乙烯(PS)与碳酸钙(CaCO3)的含量,并采用正交设计方法,研究不同炉体气氛流量、升温速率、试样用量等实验条件及其交互作用对测试结果的影响,提出了一个快速、准确、便捷、用量少的最佳热重分析方法,并计算了实验分析的稳定性指标,旨在为此类 PS/CaCO3 包装材料生产过程中的质量控制提供理论和实验依据。

关键词:包装材料;聚苯乙烯;碳酸钙;热重分析;富立叶红外光谱;正交设计

中图分类号:0657.99

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2008)01-0027-05

0 引 言

塑料具有综合性能优异,加工方便,在生产和使用中可以显著节约能源等优点,因此被广泛应用于工农业及人们的日常生活之中。其中,聚苯乙烯(Polystyrene, PS)因具有质硬、透明、刚性、电绝缘性、低吸湿性、价格低廉、容易染色等特点,已成为当今四大通用塑料之_[1-5]

近年来,用无机粒子填充改性高分子材料受到广泛关注,例如:碳酸钙(CaCO₃)是一种重要的无机化工原料,具有原料丰富、生产工艺简单、能耗小、性能稳定等优点,用它改性聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈一丁二烯一苯乙烯共聚物、聚酯、聚甲基丙烯酸丁酯等高分子材料^[3]。用 CaCO₃ 填充改性后的 PS 材料,其抗冲击性能、硬度、耐热性、阻燃性等比改性前有很大的提高并且具有成品收缩率低、异向性小、制品尺寸稳定性好等优良的加工性能,成本也降低^[6]。

对包装材料中PS与CaCO。成分含量的检测一般均采用化学分析方法,费时、费力。热重分析(TGA)是一种动态的现代测试技术。本文主要运用热重分析技术测定包装材料中PS与CaCO。的含量,并采用正交设计方法,研究不同炉体气氛流量、升温速率、试样用量等实验条件及其交互作用对测试结果的影响,提出了一个快速、准确、便捷、用量少的最佳热重分析方法,旨在为PS/CaCO。包装材料生产过程中的质量控制提供理论和实验依据。

1 实验

1.1 样 品

聚苯乙烯/碳酸钙(PS/CaCO₃), 白色固体, 由璨宇化工有限公司提供; 实验仪器, 热重分析 仪, 型号: Pyris lTGA, 美国 Perkin-Elmer 公司生 产; 傅立叶变换红外光谱仪, 型号: Nexus — 670 FT—IR, 美国 Nicolet 公司生产。

收稿日期:2007-07-09

基本项目:江苏省科技厅测试分析方法及标准研究项目(213030B552)

(作者)介:王罗(1966—),在:高级实验师:从事热台标及其相关领域的教学与科研工作All rights reserved. http://www.cnl

1.2 红外光谱分析

我们将此包装材料进行红外光谱分析(FT-IR)。测试条件为,扫描范围 $4~000\sim400~\text{cm}^{-1}$,扫描次数 $32~\text{cm}^{-1}$,分辨率 $4~\text{cm}^{-1}$,见图1~所示。其中,红外光谱图从上至下分别为(1)包装材料、

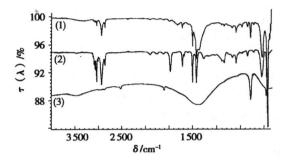


图 1 FT-IR—(1)包装材料;(2)聚苯乙烯;(3)碳酸钙 Fig·1 FT—IR curves—(1)package material;
(2)polystyrene;(3)CaCO₃

(2)聚苯乙烯、(3)碳酸钙。从图 1曲线(2)中,可以看到3 $100\sim3$ 028 cm^{-1} 为苯环上 C-H 的伸缩振动峰,2 923 cm^{-1} 和2 850 cm^{-1} 为 CH_2^- 的伸缩振动峰,1 602 cm^{-1} 和1 493 cm^{-1} 为苯环的骨架振动峰。曲线(3)中1 424 cm^{-1} 和876 cm^{-1} 为 CO_3^- 的振动特征峰。将曲线(1)与(2)、(3)比较可见,该试样中有聚苯乙烯和碳酸钙两种物质的红外特征峰,说明该种包装材料试样的主要成分为聚苯乙烯和无机填料碳酸钙。

1.3 热重分析

热重分析是在程序控制温度下,测量物质质量与温度关系的一种技术。PS 是由数千个乃至数万个碳原子和氢原子构成的链状化合物,分子量很大,致使其分子间力大于化学键力,在热解时,其 C-C 键在液态下就会断裂而使高分子裂化为 100 个碳以内的烃气体。PS 热解过程有大量的气体析出,物料质量急剧下降,其发生最大热解温度在 $400\sim500$ ℃ 区间。CaCO₃ 为非极性结构,刚性 $CaCO_3$ 被加入到 PS 后在基体形成不溶的断续的粒子相态,其分解温度在 $600\sim700$ ℃ 区间,并有气体产生[6-8]。两种物质分解温度区间不同,并且分解过程均

遵从^[10] A(固体) ^{加热} B(固体) + C(气体)。所以可以利用热重分析仪测得不同温度下试样的分解量和残留量,从而分别计算出 PS 与 CaCO3的含量。但是,正如其它分析方法一样,热重分析法的实验结果也受到一些因素的影响,加之温度的动态特性和天平的平衡特性,一般的影响热重曲线的因素有两类,仪器因素和样品因素,其中影响因素最大的是升温速率、试样用量、气氛流速。图 2 为试样的热重曲线图。

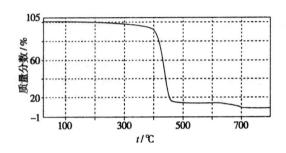


图 2 包装材料的热重曲线 Fig·2 TGA curve of the package material

1.4 正交实验的目的与指标

目的:利用正交设计法设计 TGA 实验参数^[9],并进行实验测定,从而得到一个最佳实验 条件。

要求:试样第一步分解要充分,分解的各阶段台阶要明显,分辨率好,试样的 PS 与 CaCO₃的 TG 实验含量值与真实值接近。

1.5 正交实验的因素与水平

本实验设计为 3 因素 4 水平实验。根据试 样坩埚的容量、仪器允许的气氛流量、试样的均 匀性等情况,把实验因素及水平列表,如表 1 所 示。

1.6 正交实验表头的设计与安排

3 种影响因素中升温速率对实验影响要大于其它两种影响因素,根据经验 $A \times B \times C$, $B \times C$ 很小,并为节省实验次数,所以在此不考虑 $A \times B \times C$ 和 $B \times C$,故选用 $L_{16}(4^5)$ 表进行正交设计,如表 2 所示。

+ 1	A-40		1.0	r
表 1	实验	オ 焄	JK -	产表

Table 1 The factors and levels graph of the expe	xperiment
--	-----------

水平	升温速率 $A/({}^{\mathbb{C}}/{}{}$ min)	试样用量 B/mg	气氛流速 $C^{/}(\mathrm{mL/min})$
一水平	5	5	20
二水平	10	10	40
三水平	20	15	60
四水平	30	20	80

表 2 实验正交排列

Table 2 Orthogonal array of the experiment

				Table 2	Omnogonar a	urray of the ex	реннен		
2-4-0	1.	A	В	$A \times B$	С	$A \times C$	ΔY_1	\mathbf{Y}_2	$T_{0_{\mathbf{nset}}}^{*}$
试号	Ţ .	1	2	3	4	5	(-86%)	(-13%)	(-400℃)
1		1	1	1	1	1	0.021 6	1.005 9	10.42
2		1	2	2	2	2	0.139 3	0.8594	9.45
3		1	3	3	3	3	0.074 5	0.9303	12.99
4		1	4	4	4	4	-0.0609	1.055 5	9.32
5		2	1	2	3	4	1.850 9	-0.8513	13.20
6		2	2	1	4	3	0.2598	0.712 1	23.84
7		2	3	4	1	2	0.257 9	0.739 3	20.27
8		2	4	3	2	1	0.0089	1.017 0	24.34
9		3	1	3	4	2	0.323 1	0.709 0	35.05
10		3	2	4	3	1	0.2798	0.731 3	34.02
11		3	3	1	2	4	0.204 1	0.797 3	36.59
12		3	4	2	1	3	0.137 8	0.866 0	33.60
13		4	1	4	2	3	0.726 7	0.309 7	29.31
14		4	2	3	1	4	0.108 4	0.9117	43.66
15		4	3	2	4	1	0.243 0	0.762 0	43.59
16		4	4	1	3	2	0.353 4	0.6505	39.65
ΔY_1	m_1	0.174 5	2.9223	0.838 9	0.525 7	0.5533			
	m_2	2.377 5	0.787 3	2.371 0	1.079 0	1.073 7		$\Delta Y_{1 \stackrel{.}{\boxtimes}} = 4.928$	U
	m_3	0.944 8	0.779 5	0.514 9	2.558 6	1.1988			
	m_4	1.431 5	0.439 2	1.203 5	0.765 0	2.1025	$CY_1 =$	$=(\Delta Y_{1g})^2/16=$	1.518 0
极差	R	2.203 0	2.483 1	1.856 1	2.032 9	1.549 2			
$T_{0_{ ext{nset}}}$	m_1	42.180 0	87.980 0	110.5000	99.6900	112.370 0			
	m_2	81.6500	110.9700	99.840 0	107.950 0	104.420 0			
	m_3	139.260 0	113.440 0	116.040 0	99.8600	99.740 0			
	m_4	156.2100	106.910 0	92.9200	111.800 0	102.770 0			
极差	R	114.030 0	25.460 0	23.120 0	12.11	12.63			

^{*} Tonset 为失重速率最大点的切线与基线的交点,是试样第一步分解时的起始分解温度

2 讨论

2.1 直观分析

 ΔY_1 来说,分解要充分,分解后的曲线有水平平稳区间, ΔY_1 为实验起始时的重量与发生第一步分解反应之后水平段600 ℃时的重量之差,此温度区间的重量损失量 ΔY_1 就是 PS 的含量。 Y_2 为600 ℃时的重量,即为 CaCO₃ 含量。

(1)对于 TGA 曲线上第一台阶的失重量 C)1994-2022 China Academic Journal Electronic PUSS 表 2 实验正交排列由的 16 个实验证第5 是 实验的 ΔY_1 最高(87.850 9%),它的实验条件 是 $A_2 B_1 C_3$ 。

- (2)单独各因素列和交互作用列极差值 R 的大小,代表了该各因素列或交互作用对指标的影响大小。比较 ΔY_1 项的极差值 R 的大小,各因子和交互作用从主到次关系顺序为 B 一A 一C 一 $A \times B$ 一 $A \times C$ 。比较 Y_2 项极差值 R 的大小,得到的各因子和交互作用从主到次关系顺序与 ΔY_1 项的是一致。 B 的极差值 R 最大,为2.483 1,B 和 C 的极差值 R 都在数值 2 以上,由此可见,A、B 和 C 对失重量 ΔY_1 的影响是主要的,其次是 $A \times B$ 和 $A \times C$ 。
- (3)根据前文实验提出的要求,分别比较 $A \setminus B \setminus C$ 列中 ΔY_1 项的 m 值,最高的 m 值分别

是: A_2 值(2.377 5), B_1 值(2.922 3)和 C_3 值(2.558 6)。根据表 2 所示,在 $A \times B$ 交互作用的 16 次实验中, $A_2 B_1$ 条件下的分解失重量最大。在 $A \times C$ 交互作用的 16 次实验中, $B_1 C_3$ 条件下的分解失重量最大。

综上所述,得到最佳搭配的水平组合是 $A_2 B_1 C_3$,即 试 样 用 量 为 5 mg,升 温 速 率 为 $10 \text{ $\mathbb{C}/\text{min}}$,氮气气氛流速为60 mL/min。这个实验得到的搭配组合与原先设想的实验条件相吻合。

2.2 方差分析

如表 3 所列,我们把后两项 $S_{A\times B}$ 和 $S_{A\times C}$ 合 并为误差列 S_e ,计算得到 F_A 、 F_B 和 F_C 均为较 显著,所以选取 A_2 B_1 C_3 是合适的。

表 3 $L_{16}(^{4^5})$ 方差分析表 Table 3 The table of variance analysis $L_{16}(^{4^5})$

方差来源	离均差平方和	自由度	均方	F 值	显著性
$S_{ m A}$	0.638 2	3	0.212 7	1.363	较显著
$S_{ m B}$	0.972 0	3	0.324 0	2.076	较显著
$S_{ m C}$	0.4917	3	0.163 9	1.050 0	较显著
$S_{A imes B}$	0.625 1	3			
$S_{A} imes_{C}$	0.311 2	3			
S_{\circ}	0.936 3	6	0.156 1		

2.3 理论分析

- (1)本试样分解时产生放热反应,见图 2 所示。反应产生的气体向外扩散的速率与试样量有直接关系。在坩埚容积一定时,试样量越大,反应产物越不容易扩散。同时,试样量越大,整个试样内的温度梯度就大,完成反应所需的时间就越长,在同一升温速率下与试样用量少相比,前者分辨率就越低,实验误差就大。所以分析实验数据,不难发现, B 列的 m1 值是最大的,比其它三个 m 值(在 0.4~0.8 之间)大很多。本类实验,试样用量在5 mg左右最为合适。
- (2)升温速率对热重法的影响比较大,很多 文献中都指出了分解温度会随着升温速率的增 大而升高。而不同的升温速率对最终的热解率 没有很大的影响,都在 95%以上。但热解速率 da/dt 随升温速率的增大而增加。有文献报

道^[1,2,8],升温速率为20 ℃/min 时热解速率为 5 ℃/min时的 $3.5 \sim 4.5$ 倍, 所以, 一方面提高加 热速率,会使热解指数增加,有利于提高塑料热 解速率;但另一方面[8],由于热重分析所得到的 失重率是聚合物热解过程中高分子量聚合物断 裂及低分子量物相互之间结合再聚的宏观测 量,反应过程与很多因数有关,从宏观上可以看 出升温速率直接影响炉壁与试样、试样表层与 试样内层间的传热速率和温度梯度,从表2中 的 T_{Orset} 一列可以看出升温速率的差异对起始 分解温度影响之大。A 列中 m_1 与 m_4 极差值 最大相差 114.03, 而其他几个因素的差异值只 在 26~12 之间,并且可以看出随着升温速率的 提高起始分解温度值平均都是向高温方向偏 移。所以,在有几个连续分解过程发生时升温 速率快往往不利于中间产物的检出,或使中间

产物的检测产生较大的误差。本实验就有两个

分解过程,第一步为 PS 热解,第二步为 CaCO₃ 分解。可以用5 $^{\circ}$ C/min的升温速率,但那会使实验时间延长1 倍。也可以 30 $^{\circ}$ C/min的升温速率,但由于试样的热传递性的限制和试样内温度梯度的增大,完成反应所需的时间也会延长,带来分解量测量上的误差。实验表明, 10 $^{\circ}$ C/min的升温速率是一个比较适中的速率。

- (3)气氛对试样量变化的影响与反应类型、分解产物的性质和所通气体的类型有关。本反应中的两次分解反应类型均为 A(固) \longrightarrow B(固) + C(气)。氮气具有良好的导热性,较快的气氛流量能把热及时地供给系统,使得试样热分解在炉体内较快发生,同时较快的惰性气氛流量又能及时带走分解所产生的气体产物,减少试样周围气体的聚集,有利于反应向正方向进行。但是过大的气氛流量又会造成反应的不稳定,增加试样的表观重量。C 列的 m_3 值最大(2.558 6),其次是 m_2 值(1.079 0),也就是气氛流速为60 mL/min最好,其次为40 mL/min,其他两种气氛流速都不太好。
- (4)分析试样用量、升温速率与气氛流速的 交互作用,发现以较低的升温速率,较少的试样 用量和较快的气氛流速进行分解量实验测定, 会减少测定误差。
- (5)综合上述分析,认为测定 PS 与 $CaCO_3$ 含量的最佳热重分析实验条件参数为,试样用量为5~mg,升温速率为10~C/min,氮气气氛流速为60~mL/min。
- (6)用上述最佳实验条件参数进行多次热重分析测定,其稳定性指标如表 4 所列。TGA 参数:Temperature Precision ±2℃;Balance Sensitivity 0.1 $\mu_{\mathbf{q}}$.

表 4 实验的稳定性指标

Table 4 Stability index of the experiment

最大统计量	分解量 ΔY ₁ /	起始分解温度 T _{0nset} /℃
平均值	87.70	413.50
标准差	0.75	1.210

此试样 PS 的含量为 87.70%, CaCO3 的含

量为 12.3%。我们采用化学方法得到的实验值为 PS 的含量为 87%,CaCO3 的含量为 13%。用同样的热重实验测试条件,即试样用量为 5 mg,升温速率为10 °C/min,氮气气氛流速为 60 mL/min,再对另一已知含量的试样进行检测,结果为 PS 的含量为 82.81%,CaCO3 的含量为 17.19%。化学方法得到的测试结果为 PS 的含量为 83%,CaCO3 的含量为 17%。

3 结 论

热重分析方法可以快速、准确地测量包装材料中聚苯乙烯与碳酸钙的含量,其最佳的实验条件参数为 $A_2 B_1 C_3$,即试样用量为5 mg,升温速率为 10 C/min,氮气气泵流速为 60 mL/min。用此条件参数进行试样的热重分析,得到 PS 的含量为 87.70%,CaCO $_3$ 的含量为 12.3%。也可以为此类包装材料中高聚物及添加剂含量的测定提供理论与实验的借鉴。

参考文献:

- [1] 董梵, 尹水娥, 别如山, 典型塑料热解规律的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 138(111); 9.
- [2] Kruse T M. Woo O S. Broadbelt L J. Detailed mechanistic modeling of polymer degradation; application to polystyrene [J]. Chem. Enq. Sci. 2001(56); 971—979.
- [3] Knümann R. Bockhorn H. Investigation on the kinetics of pyrolysis of PVC by TG—MS—anal ysis [J]. Combust. Sci. Technol., 1994 (101);285—299.
- [4] 王晶,于伟民,梁西良,等.废旧聚苯乙烯的回收利用[J]. 化学与粘合,2003(2):89.
- [5] 李谷,麦堪成,冯开才,等.苯乙烯一异戊二烯一苯乙烯 嵌段共聚物及其接枝马来酸酐增韧聚苯乙烯/纳米碳酸 钙复合材料[J].合成橡胶工业,2005,28(6):441-445.
- [6] 谭能超,杨坡,梁琦,等,碳酸钙填充改性聚苯乙烯[J].辽宁化工,2005,34(1):9-13.
- [7] 赵江·高聚物材料的包装功能及检测[J]·检测技术, 2007.3(152);54.
- [8] 吴用,曾文茹.聚苯乙烯在空气中热降解的化学动力学研究[J].安徽化工,2006,144(6),24.
- [9] 北京大学数学力学系数学专业概率统计组·正交设计 [M]·北京:人民教育出版社,1976:11-20.
- [10] 李余增·热分析[M]·北京;清华大学出版社,1987.8,12 -28. (下转第 35 页)

- 武汉:武汉测绘科技大学出版社,1998.
- [2] 南方测绘灵锐 S82 产品手册
- [3] GB/T 18341-2001,地质矿产勘查测量规范[S].
- [4] CH2001-1992,全球定位系统(GPS)测量规范[S].
- [5] 王志康 · GPS RTK 技术在图根控制测量中的应用研究 [J] · 山西煤炭科技,2004,7.
- [6] 刘大杰,施一民,过静.全球定位系统(GPS)的原理与数据处理[M].上海:同济大学出版社,1996.
- [7] 杨德麟·大比例尺数字测图的原理方法与应用[M]·北京;清华大学出版社,1997.

- [8] 朱波, 聂桂根 · 伽利略系统对 RTK 作业的改善[J] · 铁道勘察, 2005(4):12-15.
- [9] 陈基炜, 熊福文 · GPS-RTK 的若干技术问题与思考[J] · 上海地质, 2004(3), 47-50.
- [10] 于润波 ·GPS RTK 技术在地形测量中的应用[J]·水利 科学与经济,2005(6):371-373.
- [11] 张晓明,高旭光·浅谈 GPS RTK 测量技术的应用[J]. 合肥工业大学学报 2004(10):1341-1343.
- [12] 焦明连 · GPS RTK 技术在临港产业区测量中的应用[J] · 测绘信息与工程, 2005(6), 46-47.

Application of RTK Technology in Topographic Map Revision of the Potash Deposit Exploration Area in Ganmeng Province of Laos

JIANG Song^{1,2}, MA Hai¬zhou¹, WANG Ming¬xiang^{1,2}, SUN Zhi¬guo¹

- (1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
 - 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Taking the topographic map revision project of the potash deposit exploration area (scaled in 1:50 000) in Ganmeng province of Laos as an example, the basic principle and wrking process of the GPS/RTK technology were introduced. And the advantages of this technology with the problems to be noticed in the practice were also summarized in this paper.

Key words: GPS; RTK; Topographic map revision; Control survey; Coordinate system

(上接第31页)

Study on Content Determination of PS and CaCO₃ in Package Materials by TGA

WANG Fang, YAO Jie

(Analysis & Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The contents of Polystyrene (PS) and CaCO₃ in package materials were determined mainly by TGA. The orthogonal design was applied and a systematic study of the conditional experiments was carried out, suth as the influence of different heating rates, sample weights, gas flow rates and their interactions on the determination results. A rapid, accurate, convenient and low dosage optimal TGA method was put forward. And the stability index of the experiment was calculated so as to provide a theoretical and experimental basis for the quality-control in the production of such kind of PS/CaCO₃ package materials.

Key words: Package material; Polystyene (PS); CaCO3; TGA; FT-IR; Orthogonal design